

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0199- 03

# Ni-P 化学镀的机理及其研究方法<sup>①</sup>

张朝阳<sup>1</sup>, 魏锡文<sup>1</sup>, 张海东<sup>1</sup>, 李 兵<sup>2</sup>, 喻林霞<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 环境与化学学院, 重庆 400044; 2. 东北电力研究所, 沈阳 110006; 3. 重庆 思优普公司, 重庆 400039)

[摘 要] Ni-P 化学镀液体系复杂, 影响因素甚多, 因此多种 Ni-P 化学镀机理理论共存, 综述并评价了目前流行的几种化学镀的机理理论, 同时介绍了其研究方法。

[关键词] Ni-P 化学镀; 镀镍; 反应机理

[中图分类号] TQ 153. 2

[文献标识码] A

虽然化学镀镍反应体系复杂, 但从施镀的条件及施镀过程中的变化来看, 人们在以下几点达到共识<sup>[1]</sup>, 即:

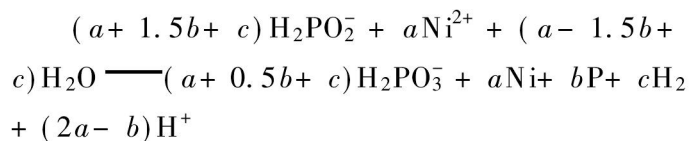
1) 反应须在具有催化活性(或使之具有活性)的表面上进行;

2) 反应产生气泡, 即有 H<sub>2</sub> 生成, 且由同位素实验可知, H<sub>2</sub> 中的 H 分别来源于 H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 且各占一半;

3) 反应中镀液的 pH 值不断降低;

4) 当 pH 值升高时, 镀速加快, 镀层中 P 含量降低。

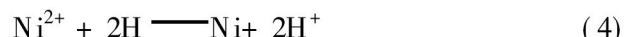
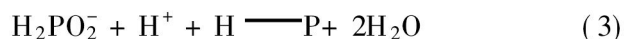
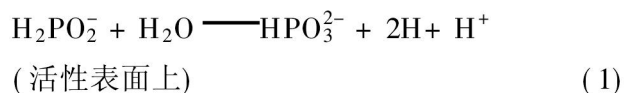
依据主要的反应, 可得总的反应式如下<sup>[2]</sup>:



当然这个反应中没有包含少量 P(V) 化合物的生成。

## 1 化学镀机理理论

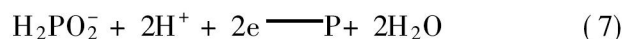
### 1.1 原子氢理论



该理论较好地反映了化学沉积的各种事实, 如由式(1)可看出两个原子氢分别来源于 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 及 H<sub>2</sub>O, 当然也有活性表面的作用; 也能解释反应后

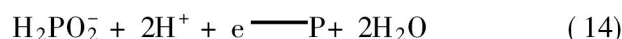
pH 值下降及当 pH 值升高时, 反应速度加快, P 含量降低的事实。

### 1.2 电化学理论



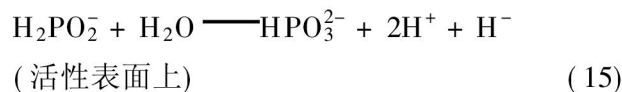
该理论不能正确解释 H<sub>2</sub> 的来源及活性表面的催化作用, 因此难以被完全接受。

### 1.3 原子氢-电化学联合理论



该理论将理论 1.1, 1.2 结合起来, 使二者更为完善, 是目前被广泛接受的 Ni-P 化学镀机理理论。

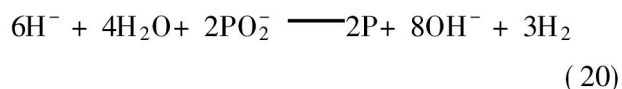
### 1.4 氢化物理论



此时 H<sup>-</sup> 的存在形式是和 Ni 键和的, 形成氢化物[Ni<sub>x</sub>H]。同时生成 P 的反应为:

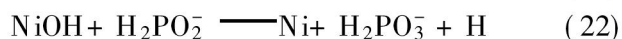
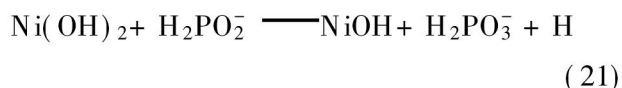
① [收稿日期] 2000- 09- 22; [修订日期] 2000- 11- 30

[作者简介] 张朝阳(1971- ), 硕士研究生。



该理论的最大优点是能解释反应得到  $\text{H}_2$  的来源,特别是当  $\text{H}$  来源于  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的量不等于来源于  $\text{H}_2\text{O}$  的量时的情况。但  $\text{H}$  的电子亲合能小,形成  $\text{H}^-$  的趋势小。而  $\text{H}$  的电负性与  $\text{Ni}^{2+}$  接近,形成  $[\text{Ni}_x\text{H}]$  还是有可能的。

## 1.5 水合物理论



该理论的突出作用是解释了  $\text{Ni}^{2+}$  的存在对  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的氧化有较大的促进作用,但不能解释  $\text{H}_2$  的来源及溶液的  $\text{pH}$  值下降的原因,且  $\text{P}$  的直接沉积也不符合事实。

## 2 研究 Ni-P 化学镀机理的方法

### 2.1 同位素实验法

在实验中,采取  $\text{Ni}^{2+} + \text{D}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{D}_2\text{O}$  进行实验,看生成物氢气的组成,可能是  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  和  $\text{HD}$ ,多数情况下得到的  $\text{H}$  和  $\text{D}$  比例相同,但也有时是来源于  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  中的氢要多一些,这可由上面的氢化物理理论得到解释。

### 2.1 电化学实验法

电化学方法在研究化学镀机理中的应用相当广泛。

#### 1) 测金属的稳定电位

方法:以 SCE 为参比电极,基体材料为研究电极,  $\text{Pt}$  片为辅助电极并以电压表读数。金属的稳定电位不同,说明金属在镀液中的表面能不同。我们知道铜片单独置于镀液中是不能上镀的,需要一些金属如  $\text{Fe}$  同之接触或外接导线相连且同时浸入镀液中,才能诱发化学镀  $\text{Ni}$ 。如方景礼<sup>[3]</sup>在 HEDP 化学镀  $\text{Ni}$  液中分别测出了  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  和  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$  的稳定电位。如铜的稳定电位为  $-0.22\text{V}$ ,当  $\text{Cu}$  与  $\text{Fe}$  接触且同时浸入镀液中后,  $\text{Cu}$  的稳定电位瞬即负移至  $-0.74\text{V}$ ,即能发生反应。因此,

可以利用稳定电位作为判断诱发反应能否发生的参量。由实验得出的结论是只要某种金属的稳定电位低于  $-0.60\text{V}$ ,就有较好的诱发作用,如  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$  或它们的合金。方景礼利用了测稳定电位的方法,用诱发反应的电化学电池机理解释了诱发时被研究基体电极的稳定电位迅速负移、基体上  $\text{Ni}$  和  $\text{H}_2$  的同时析出及诱发方式的有效性等问题。

#### 2) 极化曲线的测量

方法:以 SCE 为参比电极,镀好的  $\text{Ni-P}$  合金基体材料作为研究电极,  $\text{Pt}$  片作对电极。用线性扫描法测量极化曲线。测量前,溶液通  $\text{N}_2$  以排除溶液中的溶解氧。

理论依据:将混合电位理论用于化学镀反应动力学研究。通过对极化曲线的分析,得到以化学镀电流形式所表示的反应速率,并将所得结果与样品化学镀所得到的反应速率相对照,以确定氧化时电子迁移数,进而阐明化学镀的反应机理。张国栋<sup>[4]</sup>用此法测得局部阴极和局部阳极的电子迁移数为 1,说明了化学镀镍不可能是单一的电化学反应,也不可能是单一的原子氢反应,有力地支持了原子氢-电化学联合理论。

#### 3) 伏安曲线的测量

方法:以 SCE 为参比电极,被测试样为工作电极,  $\text{Pt}$  为辅助电极,以 M351 测量系统测量得到电位扫描伏安曲线。

原理:通过基体在不同溶液中的伏安曲线,可观察到  $\text{Ni}$  的沉积电位,出现阳极电流的电位及钝化状态( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  不被氧化)的电位,以及化学镀处于自催化稳态过程时的电位,这样可为研究提供有效的依据。

胡茂圃<sup>[5]</sup>等用此法并结合 XPS 电子能谱分析,得出了“化学镀  $\text{Ni}$  首先是  $\text{Ni}$  析出,然后再发生  $\text{Ni-P}$  共沉的机理”的结论。孙冬柏用循环伏安法研究了  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  氧化历程,确认了在  $-0.56\text{V}$  (SCE) 附近的氧化峰为  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  脱出  $\text{H}^-$  在电极上氧化的结果。

### 2.3 谱法

采用 X 射线谱来研究固体结构是常用的方法,另外如前面提到 XPS 电子能谱也能确定物质的组成。还有曾跃等<sup>[6]</sup>应用现场表面拉曼光谱对合金的电沉积机理进行了研究,探索  $\text{Ni-P}$  共沉现象。值得一提的是旷亚非等<sup>[7]</sup>应用电子自旋共振技术研究了化学镀  $\text{Ni}$  体系中的  $\cdot\text{HPO}_2^-$  生成,表明存在  $\text{H}_2\text{PO}_2^- \longrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{HPO}_2^-$  这一反应,这说明  $\text{Ni-P}$

化学镀反应中可能存在自由基生成的步骤。

## 2.4 量子化学的研究方法

### 1) 固/液界面问题的量子化学研究

化学镀镍反应是典型的固/液界面的多相催化反应, 因此固/液界面的量子化学研究对化学镀镍的研究大有益处。下面介绍一些成功的尝试。如林伟峰<sup>[8]</sup>应用量子化学 SCG-DV-X $\alpha$  方法, 以 M (1, 3) 构型的金属原子簇模拟电极表面, 通过给簇模型加上过剩电荷及移动其费米能级的方法, 定量模拟电极电位的变化, 研究了电化学条件下 CN<sup>-</sup> 离子在银电极、CO 在铂电极上电极电位的变化。闫丽静等<sup>[9]</sup>应用 CNDO/2 方法研究了 H<sub>2</sub>S 和 HS<sup>-</sup> 对溶液中铁腐蚀作用的影响和对铁腐蚀的促进作用。余家康、董俊华<sup>[10]</sup>应用 EHMO 方法, 处理了硫脲及其衍生物的几个重要行为。张明瑜<sup>[11]</sup>应用 SCF-X $\alpha$  的方法研究了 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 的某些行为。以上研究常常忽视问题的次要方面, 抓住本质问题, 采取适当的方法, 选取恰当的模型, 应用量子化学方法, 得到固/液界面的定性甚至定量的信息。

### 2) 化学镀的量子化学研究

李兵<sup>[12]</sup>忽视了溶液的影响, 选取一定的模型, 采用了一些基组, 从叠居数上计算, 证明镍与氢可以形成氢化物, 从而支持了氢化物理论。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Salvage G, Cavalletti P L. Plating, 1973, 7: 665- 667.
- [ 2 ] Wolfgang R. Electroless Plating Nickle (化学镀镍) [ M ]. Translated by LUO Shoufu (罗守福). 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
- [ 3 ] FANG Jing-li (方景礼). 化学镀镍诱发机理的研究[ J ]. Acta Chimica (化学学报), 1983, 41(2): 129- 131.
- [ 4 ] ZHANG Guo-dong (张国栋). Ni-P 化学镀反应速率及机理的研究[ J ]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 1998, 14(5): 129- 133.
- [ 5 ] HU Mao-pu (胡茂圃), SHEN Zhuo-shen (沈卓身). 化学镀镍诱发过程的电化学本质[ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(4): 673- 675.
- [ 6 ] ZENG Yue (曾跃), YAO Shi-bing (姚士冰), ZHOU Shao-ming (周绍民). 现场表面拉曼光谱研究 Ni-P 合金电沉积机理[ J ]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2000, 16(2): 175- 177.
- [ 7 ] KUANG Ya-fei (旷亚非), WANG Mei-yuan (王美媛), LI Guo-xi (李国希). 化学镀镍体系次亚磷酸钠氧化中间产物的 ESR 研究[ J ]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2000, 21(1): 124- 126.
- [ 8 ] LIN Wei-feng (林伟峰), SUN Shi-gang (孙世刚), TIAN Zhong-qun (田中群), et al. 电化学界面吸附的微观模型和量子化学处理[ J ]. Science Bulletin (科学通报), 1993, 38(24): 2252.
- [ 9 ] YAN Li-jing (闫丽静), NIU Ling (牛玲). 硫化氢对硫酸溶液中铁腐蚀作用 CNDO/Z 研究[ J ]. Acta Chimica (化学学报), 1998, 56(1): 1055- 1058.
- [ 10 ] YU Jia-kang (余家康), DONG Jun-hua (董俊华). 硫脲及其衍生物的缓蚀作用研究[ J ]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 1999, 15(2): 175- 177.
- [ 11 ] ZHANG Ming-yu (张明瑜). BH<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>、SiH<sub>4</sub>、PH<sub>4</sub><sup>+</sup>、GeH<sub>4</sub> 的 SCE-X $\alpha$  计算方法研究[ J ]. Science of China (中国科学), 1984, 202.
- [ 12 ] LI Bing (李兵). 陶瓷基体化学镀 Ni-P 合金机理及研究[ D ]. 重庆大学, 2000.

## Mechanisms and studying means of Ni-P electroless plating

ZHANG Chaoyang<sup>1</sup>, WEI Xiwen<sup>1</sup>, ZHANG Haifeng<sup>1</sup>, LI Bing<sup>2</sup>, YU Linxia<sup>3</sup>

(1. Environment and Chemistry & Chemical College, Chongqing University,  
Chongqing 400044, P. R. China;

2. Dongbei Electric Power Institute, Shenyang 110006, P. R. China;

3. Chongqing Super Co. Ltd, Chongqing 400039, P. R. China)

**[ Abstract ]** Many kinds of mechanism and theory of electroless plating co-exist because of complex systems and lots of affecting factors. Current Ni-P electroless mechanism theories and studying means were introduced.

**[ Key words ]** Ni-P; electroless plating; plating Ni; reaction mechanism

(编辑 黄劲松)